

28. 1. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

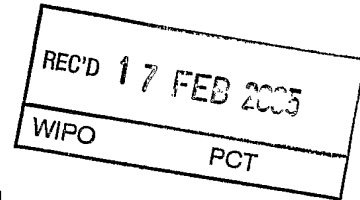
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 1月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-022840
[ST. 10/C]: [JP2004-022840]

出 願 人
Applicant(s): 帝人デュポンフィルム株式会社

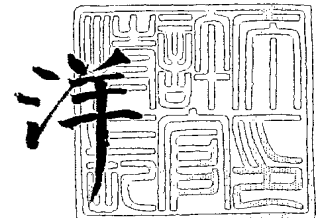


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2005年 1月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P37533
【提出日】 平成16年 1月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B29C 55/12
【発明者】
 【住所又は居所】 岐阜県安八郡安八町南條 1 3 5 7 番地 帝人デュポンフィルム株式会社内
 【氏名】 久保 耕司
【発明者】
 【住所又は居所】 岐阜県安八郡安八町南條 1 3 5 7 番地 帝人デュポンフィルム株式会社内
 【氏名】 廣瀬 千晴
【特許出願人】
 【識別番号】 301020226
 【氏名又は名称】 帝人デュポンフィルム株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099678
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 135162
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0203438

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

2 0 0 ℃で 1 0 分間熱処理したときのフィルムの長手方向と幅方向における熱収縮率の差の絶対値が 0 . 8 % 以下であるポリエステルフィルム、およびその片面に設けられた透明導電層からなり、透明導電層の表面張力が 4 0 m N / m 以上である、色素増感型太陽電池用積層フィルム。

【請求項 2】

透明導電層の表面張力が 6 5 m N / m 以上である、請求項 1 記載の色素増感型太陽電池用積層フィルム。

【請求項 3】

ポリエステルフィルムが二軸配向ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートフィルムである、請求項 1 または 2 に記載の色素増感型太陽電池用積層フィルム。

【請求項 4】

2 0 0 ℃で 1 0 分間熱処理したときのフィルムの長手方向の熱収縮率が 0 ～ 0 . 5 % である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池用積層フィルム。

【請求項 5】

ポリエステルフィルムと透明導電層との間に層厚み 1 0 ～ 2 0 0 n m の易接層を有する、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池用積層ポリエステルフィルム。

【請求項 6】

易接層と透明導電層との間にハードコート層を有する、請求項 5 に記載の色素増感型太陽電池用積層ポリエステルフィルム。

【請求項 7】

積層フィルムの透明導電層とは反対側の面に反射防止層を有する、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の色素増感型太陽電池用積層ポリエステルフィルム。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の積層フィルムの透明導電層、ならびにその上に設けられた酸化チタン、酸化亜鉛および酸化スズからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物よりなる多孔質半導体層からなる色素増感型太陽電池用電極。

【書類名】明細書

【発明の名称】色素増感型太陽電池用積層フィルムおよびそれを用いた色素増感型太陽電池用電極

【技術分野】

【0001】

本発明は色素増感型太陽電池用積層フィルムおよび色素増感型太陽電池用電極に関し、更に詳しくは多孔質半導体層の加工性、およびその密着性を高めた色素増感型太陽電池用積層フィルム、それを用いた色素増感型太陽電池用電極に関するものである。

【背景技術】

【0002】

色素増感型太陽電池は、色素増感半導体微粒子を用いた光電変換素子が提案されて以来（「ネイチャー（Nature）」第353巻、第737～740ページ、（1991年））、シリコン系太陽電池に替る新たな太陽電池として注目されている。特に、支持体としてプラスチックフィルムを用いた色素増感型太陽電池は、柔軟化や軽量化が可能であり、数多くの検討がなされてきた。

【0003】

【特許文献1】特開平11-288745号公報

【特許文献2】特開2001-160426号公報

【特許文献3】特開2002-50413号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、プラスチックフィルムを支持体として用いた場合、透明導電層上への多孔質半導体層の加工が困難であり、透明導電層と多孔質半導体の密着性を確保することが難しく、ガラスを支持体として用いた場合に比べて多くの問題点がある。

【0005】

プラスチックフィルムの中でもポリエステルフィルムは、安価でありながら高透明でかつ耐熱性を有するため、色素増感型太陽電池用の支持体として有用な素材である。しかしながら、透明導電層と多孔質半導体層との密着性を確保することはこれまで困難であり、光発電性能が低下するという問題がある。

【0006】

本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、透明導電層と多孔質半導体層の密着性に優れ、光発電性能の高い色素増感太陽電池を作成することができる、色素増感型太陽電池用積層フィルムおよび色素増感型太陽電池用電極を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち本発明は、200℃で10分間熱処理したときのフィルムの長手方向と幅方向における熱収縮率の差の絶対値が0.8%以下であるポリエステルフィルム、およびその片面に設けられた透明導電層からなり、透明導電層の表面張力が40mN/m以上である、色素増感型太陽電池用積層フィルムである。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】

〔ポリエステルフィルム〕

本発明において、ポリエステルフィルムを構成するポリエステルは、芳香族二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とから合成される線状飽和ポリエステルである。

【0009】

かかるポリエステルの具体例として、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ（1，4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート）、ポリエチレン-2，6-ナフタレート

等を例示することができ、これらの共重合体またはこれと小割合の他樹脂とのブレンドであってもよい。これらのポリエステルのうち、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートが力学的物性や光学物性等のバランスが良いので好ましい。特にポリエチレン-2, 6-ナフタレートは機械的強度の大きさ、熱収縮率の小ささ、加熱時のオリゴマー発生量の少なさなどの点でポリエチレンテレフタレートにまさっているのが最も好ましい。

【0010】

ポリエステルは、ホモポリマーでも、第三成分を共重合したコポリマーでもよいが、ホモポリマーが好ましい。ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合、コポリマーとしてイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートが最適である。このイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートは、イソフタル酸が5mol%以下であることが好ましい。ポリエステルにはイソフタル酸以外の共重合成分または共重合アルコール成分が、その特性を損なわない範囲、例えば全酸成分又は全アルコール成分に対して3mol%以下の割合で、共重合されていてもよい。該共重合酸成分としては、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 10-デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸等が例示でき、またアルコール成分としては、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール等の如き脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノールの如き脂環族ジオール等が例示できる。これらは単独または二種以上を使用することができる。

【0011】

ポリエステルがポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートである場合、主たるジカルボン酸成分としてナフタレンジカルボン酸が用いられ、主たるグリコール成分としてエチレングリコールが用いられる。ナフタレンジカルボン酸としては、たとえば2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸を挙げることができ、これらの中で2, 6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。ここで「主たる」とは、本発明のフィルムの成分であるポリマーの構成成分において全繰返し単位の少なくとも90mol%、好ましくは少なくとも95mol%を意味する。

【0012】

コポリマーである場合、コポリマーを構成する共重合成分としては、分子内に2つのエステル形成性官能基を有する化合物を用いることができ、かかる化合物としては例えば、蔞酸、アジピン酸、フタル酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、フェニルインダンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸等の如きジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸の如きオキシカルボン酸、或いはプロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサジメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールスルホンのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールの如き2価アルコールを好ましく用いることができる。

【0013】

これらの化合物は1種のみ用いてもよく、2種以上を用いることができる。またこれらの中で好ましくは酸成分としては、イソフタル酸、テレフタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、p-オキシ安息香酸であり、グリコール成分としてはトリメチレングリコール、シクロヘキサジメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールスルホンのエチレンオキサイド付加物である。

【0014】

また、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートは、例えば安息香酸、メトキシポリアルキレングリコールなどの一官能性化合物によって末端の水酸基および/ま

たはカルボキシ基の一部または全部を封鎖したものであってよく、極く少量の例えばトリメリット酸、グリセリン、ペンタエリスリトール等の如き三官能以上のエステル形成性化合物で実質的に線状のポリマーが得られる範囲内で共重合したものであってもよい。

【0015】

本発明におけるポリエステルは従来公知の方法で、例えばジカルボン酸とグリコールの反応で直接低重合度ポリエステルを得る方法や、ジカルボン酸の低級アルキルエステルとグリコールとを従来公知のエステル交換触媒である、例えばナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、チタン、ジルコニウム、マンガン、コバルトを含む化合物の一種または二種以上を用いて反応させた後、重合触媒の存在下で重合反応を行う方法で得ることができる。重合触媒としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモンのようなアンチモン化合物、二酸化ゲルマニウムで代表されるようなゲルマニウム化合物、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラフェニルチタネートまたはこれらの部分加水分解物、蔞酸チタニルアンモニウム、蔞酸チタニルカリウム、チタントリスアセチルアセトネートのようなチタン化合物を用いることができる。

【0016】

エステル交換反応を経由して重合を行う場合は、重合反応前にエステル交換触媒を失活させる目的でトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、正リン酸等のリン化合物が通常は添加されるが、リン元素としてのポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート中の含有量が20~100ppmであることがポリエステルの熱安定性の点から好ましい。

【0017】

なお、ポリエステルは、溶融重合後これをチップ化し、加熱減圧下または窒素などの不活性気流中において更に固相重合を施してもよい。

【0018】

本発明においてポリエステルは、エチレンテレフタレート単位またはエチレン-2, 6-カルボキシレート単位を90モル%以上、好ましくは95%以上、更に好ましくは97%以上有するポリエステルが好ましい。

【0019】

ポリエステルの固有粘度は0.40dl/g以上であることが好ましく、0.40~0.90dl/gであることが更に好ましい。固有粘度が0.40dl/g未満では工程切断が多発することがある。また0.9dl/gより高いと溶融粘度が高いため溶融押出しが困難になり、重合時間が長く不経済であり好ましくない。

【0020】

本発明におけるポリエステルフィルムは、実質的に粒子を含有しないことが好ましい。粒子を含有していると高透明性が損なわれたり、表面が粗面化し透明導電層の加工が困難になることがある。

【0021】

本発明におけるポリエステルフィルムは、200℃で10分間熱処理したときのフィルムの長手方向と幅方向における熱収縮率の差の絶対値が0.8%以下、好ましくは0.5%以下、更に好ましくは0.3%以下である。熱収縮率の差の絶対値が0.8%を越えると、積層フィルムの透明導電層と多孔質半導体の密着性が悪化し、色素増感型太陽電池を作成した際、十分な光発電性能が得られなくなる。なお、フィルムの長手方向の熱収縮率は小さい方がよく、好ましくは0%~0.5%、更に好ましくは0~0.3%である。

【0022】

本発明におけるポリエステルフィルムは、より効率良く光発電を行うために、ヘーズ値が、好ましくは1.5%以下、更に好ましくは1.0%以下、特に好ましくは0.5%以下である。

【0023】

本発明におけるポリエステルフィルムは、3次元中心線平均粗さが、両面共に好ましくは0.0001~0.02μm、さらに好ましくは0.0001~0.015μm、特に

好ましくは $0.0001 \sim 0.010 \mu\text{m}$ である。特に、少なくとも片面の3次元中心線平均粗さが $0.0001 \sim 0.005 \mu\text{m}$ であると、透明導電層の加工がしやすくなるので好ましい。少なくとも片面の最も好ましい表面粗さは、 $0.0005 \sim 0.004 \mu\text{m}$ である。

【0024】

本発明におけるポリエステルフィルムの厚みは、好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 400 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $50 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

【0025】

次に、本発明のポリエステルフィルムの好ましい製造方法について説明する。なおガラス転位温度を T_g と略記する。

【0026】

本発明におけるポリエステルフィルムは、ポリエステルをフィルム状に熔融押出し、キャストイングドラムで冷却固化させて未延伸フィルムとし、この未延伸フィルムを $T_g \sim (T_g + 60)^\circ\text{C}$ で長手方向に1回もしくは2回以上合計の倍率が3倍～6倍になるよう延伸し、その後 $T_g \sim (T_g + 60)^\circ\text{C}$ で幅方向に倍率が3～5倍になるように延伸し、必要に応じて更に $T_m 180^\circ\text{C} \sim 255^\circ\text{C}$ で1～60秒間熱処理を行うことにより得ることができる。ポリエステルフィルムの長手方向と幅方向における熱収縮率の差、および長手方向の熱収縮を小さくするためには、特開平57-57628号公報に示されるような、熱処理工程で縦方向に収縮せしめる方法や、特開平1-275031号公報に示されるような、フィルムを懸垂状態で弛緩熱処理する方法などを用いることができる。

【0027】

[透明導電層]

本発明において、ポリエステルフィルム上に形成する透明導電層としては、通常、導電性の金属酸化物（フッ素ドープ酸化スズ、インジウムスズ複合酸化物（ITO）、金属の薄膜（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウムなど）、炭素材料を用いることができる。この透明導電層は2種以上を積層したり、複合化させたものでも良い。この中でITOは、光線透過率が高く低抵抗であるため、特に好ましい。表面抵抗の範囲は好ましくは $100 \Omega/\square$ 以下、更に好ましくは $40 \Omega/\square$ 以下である。

【0028】

透明導電層の厚みは好ましくは $100 \sim 500 \text{nm}$ である。 100nm 未満であると十分に表面抵抗値を低くすることができず、 500nm を超えると光線透過率が低下するとともに、透明導電層がわれやすくなり、好ましくない。

【0029】

本発明における透明導電層の表面張力は 40mN/m 以上、好ましくは 65mN/m 以上である。表面張力が 40mN/m 未満であると、透明導電層と多孔質半導体の密着性が劣る。表面張力が 65mN/m 以上であると、溶媒の主成分が水である水性塗液の塗布による多孔質半導体層の形成が容易になり好ましい。透明導電層の表面張力は、完全水系塗剤の塗布が容易となる 75mN/m 程度が実用上の上限となる。

【0030】

上記の表面張力を達成するための手段としては、例えば（1）透明導電性薄膜を酸性もしくはアルカリ性溶液で表面を活性化する方法、（2）紫外線や電子線を薄膜表面に照射して活性化する方法、（3）コロナ処理やプラズマ処理を施して活性化する方法、を適用することができる。この中でプラズマ処理により表面を活性化する方法は、高い表面張力が得られるため特に好ましい。

【0031】

[易接着層]

また、ポリエステルフィルムと透明導電層との密着性を向上させるために、ポリエステルフィルムと透明導電層の間に易接着層を設けることが好ましい。易接着層の厚みは好ましくは $10 \sim 200 \text{nm}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 150 \text{nm}$ である。易接着層の厚みが 10nm 未満であると密着性を向上させる効果が乏しく、 200nm を超えると易接着層

の凝集破壊が発生しやすくなり密着性が低下することがあり好ましくない。

【0032】

易接着層を設ける方法としては、ポリエステルフィルムの製造過程で塗工により設ける方法が好ましく、さらには配向結晶化が完了する前のポリエステルフィルムに塗布するのが好ましい。ここで、結晶配向が完了する前のポリエステルフィルムとは、未延伸フィルム、未延伸フィルムを縦方向または横方向の何れか一方に配向せしめた一軸配向フィルム、さらには縦方向および横方向の二方向に低倍率延伸配向せしめたもの（最終的に縦方向また横方向に再延伸せしめて配向結晶化を完了せしめる前の二軸延伸フィルム）等を含むものである。なかでも、未延伸フィルムまたは一方向に配向せしめた一軸延伸フィルムに、上記組成物の水性塗液を塗布し、そのまま縦延伸および／または横延伸と熱固定とを施すのが好ましい。

【0033】

易接着層の構成材としては、ポリエステルフィルムと透明導電層の双方に優れた接着性を示すものであることが好ましく、具体的には例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ウレタンアクリル樹脂、シリコンアクリル樹脂、メラミン樹脂、ポリシロキサン樹脂を用いることができる。これらの樹脂は単独で用いても良く、2種以上の混合物として用いてもよい。

【0034】

[ハードコート層]

ポリエステルフィルムと透明導電層との密着性、特に密着の耐久性を向上させるために、易接着層と透明導電層との間にハードコート層を設けてもよい。ハードコート層を設ける方法として、易接着層を設けたポリエステルフィルム上に塗工する方法が好ましい。ハードコート層の構成材としては、易接着層および透明導電層の双方に優れた密着性を示すのであればよく、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、シリコン系樹脂、UV硬化系樹脂、エポキシ系樹脂等の樹脂成分やこれらと無機粒子の混合物などが例示できる。無機粒子としては、例えばアルミナ、シリカ、マイカの粒子を用いることができる。ハードコート層の厚みは好ましくは0.01～20 μm 、さらに好ましくは1～10 μm である。

【0035】

[反射防止層]

本発明の積層フィルムには、光線透過率を上げて光発電効率を高めることを目的として、透明導電層とは反対側の面に反射防止層を設けることができる。反射防止層を設ける方法としては、ポリエステルフィルムの屈折率とは異なる屈折率を有する素材を単層もしくは2層以上に積層形成する方法が好ましい。単層構造の場合は、基材フィルムよりも小さな屈折率を有する素材を使用するのがよく、また2層以上の多層構造とする場合は、積層フィルムと隣接する層はポリエステルフィルムよりも大きな屈折率を有する素材とし、その上に積層される層には、これよりも小さな屈折率を有する素材を選択することが好ましい。

【0036】

この様な反射防止処理層を構成する素材としては、有機材料、無機材料の如何を問わず上記屈折率の関係を満足するものであればよいが、好ましくは、 CaF_2 、 MgF_2 、 NaAlF_4 、 SiO_2 、 ThF_4 、 ZrO_2 、 Nd_2O_3 、 SnO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 ZnS 、 In_2O_3 からなる群から選ばれる誘電体を用いる。

【0037】

上記反射防止処理層を積層する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法などのドライコーティング法でも、グラビア方式、リバース方式、ダイ方式などのウェットコーティング法でも構わない。更に上記反射防止処理層の積層に先立って、コロナ放電処理、プラズマ処理、スパッタエッチング処理、電子線照射処理、紫外線照射処理、プライマ処理、易接着処理などの公知の前処理を施してもよい。

【0038】

[電極]

本発明の色素増感型太陽電池用電極は、上述の色素増感型太陽電池用積層フィルムの透明導電層の上に多孔質半導体層を積層して形成する。多孔質半導体層を構成する半導体の材料としては、 n 型半導体である酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO_2) を用いることが好ましい。これらの半導体の複数を複合させた半導体材料も用いることができる。

【0039】

多孔質半導体層は半導体の超微粒子が焼結又は融着した構造を有し、その粒径は、一次粒子の平均粒径で、好ましくは $5 \sim 100 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 50 \text{ nm}$ のものを用いる。粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混合してもよく、入射光を散乱させて光捕獲率を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば 300 nm 程度の半導体粒子を混合することもできる。

【0040】

多孔質半導体層を構成する超微粒子は、例えば公知のゾルーゲル法や気相熱分解法 (2001年技術教育出版社発行、柳田祥三監修、「色素増感太陽電池の基礎と応用」又は1995年技術情報協会発行、「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技術」参照) によって調製することができる。

【0041】

多孔質半導体層は、例えば塗布法、すなわち多孔質半導体を含む分散液を積層フィルムの透明導電層の上に塗布し、加熱乾燥することによって多孔質層を支持体上に固定化する方法で形成することができる。この際、半導体微粒子の分散液を調整するには、前述のゾルーゲル法の他に、例えば溶媒中で微粒子を化学反応の共沈生成物として析出させる方法、超音波照射や機械的粉碎によって超微粒子に粉碎して分散する方法を用いることができる。

【0042】

分散媒としては、水又は各種の有機溶媒を用い、分散の際、必要に応じて例えばポリエチレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのようなポリマー、界面活性剤、酸又はキレート剤などを分散助剤として少量加えて、支持体上に塗布し、製膜する。この塗布は、ローラ法、ディップ法、エアナイフ法、ブレード法、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法など、これまで塗布加工に際し慣用されている任意の方法を用いて行うことができる。また汎用機によるスピン法やスプレー法も用いることができる。凸版、オフセット及びグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷のような湿式印刷を用いて塗布してもよい。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい製膜方法を選択する。

【0043】

塗設した半導体微粒子の層に対し、半導体微粒子同士の電子的接触の強化と、支持体との密着性の向上のために、好ましくは $170 \sim 250^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $180 \sim 230^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $190 \sim 220^\circ\text{C}$ で加熱処理を施すことが好ましい。 $170 \sim 250^\circ\text{C}$ 以下で加熱処理を行うことで、ポリエステルフィルム支持体の加熱による変形を防ぎながら多孔質半導体層の抵抗上昇を小さくすることができる。また更に、半導体微粒子に対して該微粒子が強く吸収する紫外光などを照射したり、マイクロ波を照射して微粒子層を加熱することにより、微粒子の間の物理的接合を強める処理を行うこともできる。

【0044】

多孔質半導体層の形成には、電着によって粒子の薄膜を担持する方法も用いることができる。すなわち、半導体微粒子を適当な低伝導度の溶媒、例えば純水、アルコールやアセトニトリル、THFなどの極性有機溶媒、ヘキサン、クロロホルムなどの非極性有機溶媒、あるいはこれらの混合溶媒に添加し、凝集のないよう均一に分散し、電着すべき導電性樹脂シート電極と対極とを一定の間隔で平行に対向させ、この間隙に上記の分散液を注入し、両電極間に直流電圧を印加する。このようにして、分散液の濃度と電極間隔を選択することにより、基板電極に一定かつ均一な厚みの電着膜である多孔質半導体層が形成される。

【0045】

多孔質半導体層の厚さとしては、好ましくは $1\sim 30\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2\sim 10\mu\text{m}$ の範囲で選ばれる。透明度を高める目的では $2\sim 6\mu\text{m}$ が好ましい。塗布量としては半導体微粒子の支持体 1m^2 当り $0.5\sim 5\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 、特に $5\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。

【0046】

なお、多孔質半導体を担持する透明導電層が対極と電氣的に短絡することを防止するなどの目的のため、予め透明導電層の上に下塗り層を設けておくこともできる。この下塗り層としては、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、特に TiO_2 が好ましい。この下塗り層は、例えばElectrochim, Acta 40, 643~652 (1995)に記載されているスプレーパイロリシス法その他、スパッタ法などにより設けることができる。この下塗り層の膜厚は、好ましくは $5\sim 1000\text{nm}$ 以下、さらに好ましくは $10\sim 500\text{nm}$ である。

【0047】

〔色素増感太陽電池の作成〕

本発明の電極を用いて色素増感型太陽電池を作成するには、公知の方法を用いることができる。具体的には例えば下記の方法で作成することができる。

(1) 本発明の電極の多孔質半導体層に色素を吸着させる。ルテニウムビピリジン系錯体(ルテニウム錯体)に代表される有機金属錯体色素、シアニン系色素、クマリン系色素、キサンテン系色素、ポルフィリン系色素など、可視光領域および赤外光領域の光を吸収する特性を有する色素を、アルコールやトルエンなどの溶媒に溶解させて色素溶液を作成し、多孔質半導体層を浸漬するか、多孔質半導体層に噴霧または塗布する。(電極A)

(2) 対極としては、本発明の積層フィルムの透明導電層側に、薄い白金層をスパッタ法により形成したものを用いる。(電極B)

(3) 上記電極Aと電極Bを、熱圧着性のポリエチレンフィルム製フレーム型スペーサー(厚さ $20\mu\text{m}$)を挿入して重ね合わせ、スペーサー部を 120°C に加熱し、両電極を圧着する。さらに、そのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールする。

(4) シートのコーナー部にあらかじめ設けた電解液注入用の小孔を通して、ヨウ化リチウムとヨウ素(モル比3:2)ならびにスペーサーとして平均粒径 $20\mu\text{m}$ のナイロンビーズを3重量%含む電解質水溶液を注入する。内部の脱気を十分に行い、最終的に小孔をエポキシ樹脂接着剤で封じる。

【発明の効果】

【0048】

本発明によれば、多孔質半導体層の加工性に優れ、密着性の高い色素増感型太陽電池用積層フィルムおよび色素増感型太陽電池用電極を製造することができる。この色素増感型太陽電池用積層フィルムまたは色素増感型太陽電池用電極を用いることにより光発電性能の高い色素増感型太陽電池を作成することができる。

【実施例】

【0049】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

なお、例中の各特性値は、下記の方法により測定した。

(1) 固有粘度

固有粘度($[\eta]$ dl/g)は、 35°C のo-クロロフェノール溶液で測定した。

(2) フィルム厚み

マイクロメーター(アンリツ(株)製のK-402B型)を用いて、フィルムの連続製膜方向および幅方向に各々 10cm 間隔で測定を行い、全部で300ヶ所のフィルム厚みを測定する。得られた300ヶ所のフィルム厚みの平均値を算出してフィルム厚みとした。

(3) 熱収縮率

200°C に温度設定されたオープンの中に無緊張状態で10分間フィルムを保持し、フ

フィルム長手方向 (MD) および幅方向 (TD) について各々の加熱処理前後での寸法変化を熱収縮率として下式により算出し、長手方向 (MD) と幅方向 (TD) の熱収縮率を求めた。

$$\text{熱収縮率}\% = ((L_0 - L) / L_0) \times 100$$

ただし、 L_0 : 熱処理前の標点間距離、 L : 熱処理後の標点間距離

【0050】

(4) 塗布層の厚み

フィルムの小片をエポキシ樹脂 (リファインテック (株) 製エポマウント) 中に包埋し、Reichert-Jung社製Microtome2050を用いて包埋樹脂ごと50nm厚さにスライスし、透過型電子顕微鏡 (LEM-2000) にて加速電圧100KV、倍率10万倍にて観察し、塗膜層の厚みを測定した。

(5) 表面抵抗値

4 探針式表面抵抗率測定装置 (三菱化学 (株) 製、ロレスタGP) を用いて任意の5点を測定し、その平均値を代表値として用いた。

【0051】

(6) 表面張力

表面張力が既知である水、およびヨウ化メチレンの透明導電性薄膜に対する接触角: θ_w 、 θ_y を接触角計 (協和界面科学社製「CA-X型」) を使用し、25℃、50%RHの条件で測定した。これらの測定値を用い、以下の様にして透明導電性薄膜の表面張力 γ_s を算出した。

透明導電性薄膜の表面張力 γ_s は、分散性成分 γ_{sd} と極性成分 γ_{sp} との和である。即ち、

$$\gamma_s = \gamma_{sd} + \gamma_{sp} \quad (\text{式1})$$

また、Youngの式より、

$$\gamma_s = \gamma_{sw} + \gamma_w \cdot \cos \theta_w \quad (\text{式2})$$

$$\gamma_s = \gamma_{sy} + \gamma_y \cdot \cos \theta_y \quad (\text{式3})$$

ここで、 γ_{sw} は透明導電性薄膜と水との間に働く張力、 γ_{sy} は透明導電性薄膜とヨウ化メチレンとの間に働く張力、 γ_w は水の表面張力、 γ_y はヨウ化メチレンの表面張力である。

また、Fowkesの式より、

$$\gamma_{sw} = \gamma_s + \gamma_w - 2 \times (\gamma_{sd} \cdot \gamma_{wd})^{1/2} - 2 \times (\gamma_{sp} \cdot \gamma_{wp})^{1/2} \quad (\text{式4})$$

$$\gamma_{sy} = \gamma_s + \gamma_y - 2 \times (\gamma_{sd} \cdot \gamma_{yd})^{1/2} - 2 \times (\gamma_{sp} \cdot \gamma_{yp})^{1/2} \quad (\text{式5})$$

である。ここで、 γ_{wd} は水の表面張力の分散性成分、 γ_{wp} は水の表面張力の極性成分、 γ_{yd} はヨウ化メチレンの表面張力の分散性成分、 γ_{yp} はヨウ化メチレンの表面張力の極性成分である。

【0052】

式1~5の連立方程式を解くことにより、透明導電性薄膜の表面張力 $\gamma_s = \gamma_{sd} + \gamma_{sp}$ を算出できる。この時、水の表面張力 (γ_w): 72.8mN/m、ヨウ化メチレンの表面張力 (γ_y): 50.5mN/m、水の表面張力の分散性成分 (γ_{wd}): 21.8mN/m、水の表面張力の極性成分 (γ_{wp}): 51.0mN/m、ヨウ化メチレンの表面張力の分散性成分 (γ_{yd}): 49.5mN/m、ヨウ化メチレンの表面張力の極性成分 (γ_{yp}): 1.3mN/mを用いた。

【0053】

(7) 多孔質半導体層の密着性

多孔質半導体層表面にガーゼを50g/cm²の加重で5往復し、剥離の程度を目指にて評価した。剥離が見られないものを○、部分的に剥離が見られるものを△、完全に剥離したものを×とした。

(8) I-V特性 (光電流-電圧特性)

25mm²大の色素増感太陽電池を形成し、下記の方法で光発電効率を算出した。500Wのキセノンランプ (ウシオ電気社製) に太陽光シミュレーション用補正フィルター (

オリエール社製 AM1.5 Global) を装着し、上記の光発電装置に対し、入射光強度が 100 mW/cm^2 の模擬太陽光を、水平面に対する入射角度を様々変えて照射した。システムは屋内、気温 18°C 、湿度 50% の雰囲気中に静置した。電流電圧測定装置 (ケースレー製 ソースメジャーユニット 238 型) を用いて、システムに印加する DC 電圧を 10 mV/秒 の定速でスキャンし、素子の出力する光電流を計測することにより、光電流-電圧特性を測定し、光発電効率を算出した。

【0054】

〔実施例 1〕

＜フィルム用ポリマーの作成＞

ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸ジメチル 100 部、およびエチレングリコール 60 部を、エステル交換触媒として酢酸マンガ四水塩 0.03 部を使用し、 150°C から 238°C に徐々に昇温させながら 120 分間エステル交換反応を行なった。途中反応温度が 170°C に達した時点で三酸化アンチモン 0.024 部を添加し、エステル交換反応終了後、リン酸トリメチル (エチレングリコール中で 135°C 、5 時間 0.11~0.16 MPa の加圧下で加熱処理した溶液: リン酸トリメチル換算量で 0.023 部) を添加した。その後反応生成物を重合反応器に移し、 290°C まで昇温し、27 Pa 以下の高真空中にて重縮合反応を行って、固有粘度が 0.63 dl/g の、実質的に粒子を含有しない、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートを得た。

【0055】

＜ポリエステルフィルムの作成＞

このポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートのペレットを 170°C で 6 時間乾燥後、押出機ホッパーに供給し、熔融温度 305°C で熔融し、平均目開きが $17 \mu\text{m}$ のステンレス鋼細線フィルターで濾過し、3 mm のスリット状ダイを通して表面温度 60°C の回転冷却ドラム上で押出し、急冷して未延伸フィルムを得た。このようにして得られた未延伸フィルムを 120°C にて予熱し、さらに低速、高速のロール間で 15 mm 上方より 850°C の IR ヒーターにて加熱して縦方向に 3.2 倍に延伸した。この縦延伸後のフィルムの片面に下記の塗剤 A を乾燥後の塗膜厚みが $0.2 \mu\text{m}$ になるようにロールコーターで塗工し易接層を形成した。

【0056】

続いてテンターに供給し、 140°C にて横方向に、3.4 倍に延伸した。得られた二軸配向フィルムを 244°C の温度で 5 秒間熱固定し、固有粘度が 0.59 dl/g 、厚み $125 \mu\text{m}$ のポリエステルフィルムを得た。このフィルムの 200°C 、10 分で処理した際のポリエステルフィルムの長手方向の熱収縮率は 0.58% 、幅方向の熱収縮率は 0.12% 、長手方向と幅方向の熱収縮率の差は 0.46% であり、ヘーズは 0.8% 、易着層の厚みは 60 nm であった。

【0057】

＜塗剤 A＞

四つ口フラスコに、界面活性剤としてラウリルスルホン酸ナトリウム 3 部、およびイオン交換水 181 部を仕込んで窒素気流中で 60°C まで昇温させ、次いで重合開始剤として過硫酸アンモニウム 0.5 部、亜硝酸水素ナトリウム 0.2 部を添加し、更にモノマー類である、メタクリル酸メチル 30.1 部、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン 21.9 部、ポリエチレンオキシド ($n=10$) メタクリル酸 39.4 部、アクリルアミド 8.6 部の混合物を 3 時間にわたり、液温が $60\sim 70^\circ\text{C}$ になるよう調整しながら滴下した。滴下終了後も同温度範囲に 2 時間保持しつつ、攪拌下に反応を継続させ、次いで冷却して固形分が 35% 重量のアクリルの水分散体を得た。

【0058】

一方で、シリカフィラー (平均粒径: 100 nm) (日産化学株式会社製 商品名スノーテックス ZL) を 0.2 重量%、濡れ剤として、ポリオキシエチレン ($n=7$) ラウリルエーテル (三洋化成株式会社製 商品名ナロアクティ-N-70) の 0.3 重量% 添加した水溶液を作成した。

アクリルの水分散体 15 重量部と水溶液 85 重量部を混合して、塗剤 A を作成した。

【0059】

<ハードコート>

得られたポリエステルフィルムを用い、この易接層側に UV 硬化性ハードコート剤（JSR 製 デソライト R7501）を厚さ約 $5\ \mu\text{m}$ になるよう塗布し、UV 硬化させてハードコート層を形成した。

【0060】

<透明導電層形成>

ハードコート層が形成された片面に、ITO ターゲット（錫濃度は二酸化錫換算で 10 重量%）を用いた直流マグネトロンスパッタリング法により、膜厚 $400\ \text{nm}$ の ITO からなる透明導電層を形成した。透明導電層のスパッタリング法による形成は、プラズマの放電前にチャンバー内を $5 \times 10^{-4}\ \text{Pa}$ まで排気した後、チャンバー内にアルゴンと酸素の混合ガス（酸素濃度は 0.5 体積%）を導入して圧力を $0.3\ \text{Pa}$ とし、ITO ターゲットに $1000\ \text{W}$ 印加して行った。透明導電層の表面抵抗値は $20\ \Omega/\square$ であった。

【0061】

次いで、常圧プラズマ表面処理装置（積水化学工業製 AP-T03-L）を用いて、窒素気流下（ $60\ \text{L}/\text{分}$ ）、 $1\ \text{m}/\text{分}$ にて透明導電層表面にプラズマ処理を施した。このとき、表面抵抗値 $22\ \Omega/\square$ 、表面張力は $72.3\ \text{mN}/\text{m}$ であった。

【0062】

<反射防止層>

積層フィルムの透明導電層を形成した面とは反対側の面に、厚さ $75\ \text{nm}$ で屈折率 1.89 の Y_2O_3 層、その上に厚さ $120\ \text{nm}$ で屈折率 2.3 の TiO_2 層、更にその上に厚さ $90\ \text{nm}$ で屈折率 1.46 の SiO_2 を、夫々高周波スパッタリング法によって製膜し、反射防止処理層とした。各静電体薄膜を製膜するに際し、いずれも真空度は $1 \times 10^{-3}\ \text{Torr}$ とし、ガスとして $\text{Ar} : 55\ \text{sccm}$ 、 $\text{O}_2 : 5\ \text{sccm}$ を流した。また、基板は製膜行程中、加熱もしくは冷却をすることなく室温のままとした。

【0063】

<多孔質半導体層形成>

積層フィルムの透明導電層の上に、市販されている低温形成型多孔質二酸化チタン層形成用ペースト（昭和電工製 SP-200）をバーコーターにて塗布し、大気中 180°C で 30 分間の熱処理を行って厚み $5\ \mu\text{m}$ になるように多孔質二酸化チタン層を形成し、色素増感型太陽電池の電極を作成した。密着性の評価を行ったところ、剥離はまったく見られず評価は○であった。

【0064】

<色素増感型太陽電池の作成>

この電極をルテニウム錯体（Ru535 bisTBA、Solaronix 製）の $300\ \mu\text{M}$ エタノール溶液中に 24 時間浸漬し、光作用電極表面にルテニウム錯体を吸着させた。また、前記の積層フィルムの透明導電層上にスパッタリング法により Pt 膜を堆積して対向電極を作成した。電極と対向電極を、熱圧着性のポリエチレンフィルム製フレーム型スペーサー（厚さ $20\ \mu\text{m}$ ）を介して重ね合わせ、スペーサー部を 120°C に加熱し、両電極を圧着する。さらに、そのエッジ部をエポキシ樹脂接着剤でシールする。電解質溶液（ $0.5\ \text{M}$ のヨウ化リチウムと $0.05\ \text{M}$ のヨウ素と $0.5\ \text{M}$ の tert-ブチルピリジン、平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ のナイロンビーズ 3 重量%を含む 3-メトキシプロピオニトリル溶液）を注入した後、エポキシ系接着剤でシールした。

【0065】

完成した色素増感型太陽電池の I-V 特性の測定（有効面積 $25\ \text{mm}^2$ ）を行った結果、開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、 $0.72\ \text{V}$ 、 $6.3\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 、0.72 であり、その結果、光発電効率は 3.2% であった。

【0066】

[実施例 2、3 および比較例 1]

ポリエステルフィルム作成時に、縦延伸倍率、横延伸倍率、熱固定温度を表1のように変えた他は実施例1と同様にして積層フィルム、電極および色素増感型太陽電池を得た。ポリエステルフィルムの縦方向、横方向の200℃で10分処理したあとの熱収縮率およびその差、多孔質半導体層の密着性、色素増感型太陽電池の光発電効率は、表1に示す通りであった。

【0067】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
縦延伸倍率		3.2	3.0	3.5	3.4
横延伸倍率		3.4	3.1	3.3	3.2
熱固定温度 ℃		244	245	240	235
200℃ 10分間 熱処理における熱収縮率 %	縦方向	0.58	0.36	0.84	1.21
	横方向	0.12	0.08	0.31	0.35
	差	0.46	0.28	0.53	0.86
多孔質半導体層の密着性		○	○	○	△
光発電効率 %		3.2	3.4	2.8	1.8

【0068】

【実施例4】

実施例1と同様にポリエステルフィルムを作成した後、フィルムを懸垂状態で、弛緩率0.8%、温度205℃で熱弛緩させた。200℃、10分で処理した際のポリエステルフィルムの長手方向の熱収縮率は0.15%、幅方向の熱収縮率は0.02%、長手方向と幅方向の熱収縮率の差は0.13%であった。

【0069】

更に、実施例1と同様に、ハードコート層、透明導電層の順に形成し、積層フィルムを得た。二酸化チタンペーストを塗布後の熱処理温度を200℃にした他は実施例1と同様に多孔質半導体層を形成し、色素増感型太陽電池の電極を作成した。密着性評価を行ったところ、剥離は全く見られず評価は○であった。

【0070】

この電極を用いて実施例1と同様に色素増感太陽電池を作成した。I-V測定（有効面積25mm²）を行った結果、開放電圧、短絡電流密度、曲線因子はそれぞれ、0.71V、7.4mA/cm²、0.75であり、その結果、光発電効率は3.9%であった。

【0071】

【実施例5、6および比較例2、3】

実施例1において、プラズマ処理をかけるときに用いるガスの、窒素と酸素の割合を表2のように変え、積層フィルムを作成した。なお、比較例3においてはプラズマ処理を実施しなかった。

【0072】

更に、実施例1と同様に、電極および色素増感型太陽電池を作成して、多孔質半導体層の密着性、電池の光発電効率を評価した。結果を表2に示す。

【0073】

【表 2】

		実施例 1	実施例 5	実施例 6	比較例 2	比較例 3
ガス割合 %	窒素	1 0 0	9 8	7 0	5 0	(未処理)
	酸素	0	2	3 0	5 0	
表面抵抗 Ω/\square		2 2	2 1	2 1	2 1	2 0
表面張力 mN/m		7 2 . 3	6 8 . 3	4 2 . 7	3 8 . 4	3 2 . 3
密着性評価		○	○	○	△	×
光発電効率 %		3 . 2	3 . 0	2 . 4	1 . 5	0 . 9

【産業上の利用可能性】

【0 0 7 4】

本発明は色素増感型太陽電池用積層フィルム、それを用いた色素増感型太陽電池用電極として利用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明導電層と多孔質半導体層の密着性に優れ、光発電性能の高い色素増感太陽電池を作成することができる、積層ポリエステルフィルムおよび電極を提供する。

【解決手段】 200℃で10分間熱処理したときのフィルムの長手方向と幅方向における熱収縮率の差の絶対値が0.8%以下であるポリエステルフィルム、およびその片面に設けられた透明導電層からなり、透明導電層の表面張力が40mN/m以上である、色素増感型太陽電池用積層フィルム。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 2 8 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 0 2 2 6]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 3 月 1 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区内幸町二丁目 1 番 1 号

氏 名

帝人デュポンフィルム株式会社